

PAT-NO: JP409186433A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09186433 A  
TITLE: MANUFACTURE OF PRINTED CIRCUIT BOARD  
  
PUBN-DATE: July 15, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
ZAMA, TSUTOMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
HITACHI AIC INC N/A

APPL-NO: JP07353145

APPL-DATE: December 28, 1995

INT-CL (IPC): H05K003/18 , C23C018/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to form a conductor having uniform and high adhesive properties with adhesive by facilitating the management of electroless plating step by initially electrolessly copper plating an insulating board with electroless copper plating solution added with calcium chloride, and then conducting two steps or more of normal electroless plating.

SOLUTION: A hole is opened at an arbitrary position at a sheet-epoxy resin laminated plate filled with plating catalyst as required by a drill, and then a plating resist layer is formed of a negative pattern by screen printing. Then, an insulating board is dipped in roughing liquid such as chromic acid to rough the surface of the adhesive. Thereafter, electroless plating is conducted. The electroless plating process is conducted by dividing into two stages. That is, first, in the initial step, electroless plating liquid containing copper sulfate added with calcium, EDTA, formaldehyde is used. Then, electroless plating process is conducted by using electroless copper plating liquid containing normal copper sulfate, EDTA, formaldehyde.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-186433

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 K 3/18  
C 23 C 18/40

識別記号 庁内整理番号  
7511-4E

F I  
H 05 K 3/18  
C 23 C 18/40

技術表示箇所  
F

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-353145

(22)出願日 平成7年(1995)12月28日

(71)出願人 000233000  
日立エーアイシー株式会社  
東京都品川区西五反田1丁目31番1号

(72)発明者 座間 努  
栃木県芳賀郡二宮町大字久下田1065番地  
日立エーアイシー株式会社内

(54)【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 無電解めっき処理工程の管理が容易になり、  
均一で接着剤層との密着性の良い導体を形成できるプリ  
ント配線板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 絶縁基板に無電解銅めっき処理を2工程  
以上行って導体を形成するプリント配線板の製造方法に  
おいて、塩化カルシウムを添加した無電解銅めっき液に  
より最初の無電解銅めっきを行うことを特徴とするプリ  
ント配線板の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁基板に無電解銅めっき処理を2工程以上行って導体を形成するプリント配線板の製造方法において、塩化カルシウムを添加した無電解銅めっき液により最初の無電解銅めっきを行ふことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリント配線板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、フルアディティブ法によりプリント配線板を製造する場合、めっき触媒入りの接着剤を塗布しためっき触媒入りの絶縁板を用いている。そしてこの絶縁基板に穴をあけ、スクリーン印刷法や写真焼付法により、表面に任意のパターンめっきレジスト層を形成する。次に、導体との密着性を良くするために接着剤層を粗化する。粗化後、無電解銅めっき処理を2工程以上行って、絶縁基板の表面に回路としての導体を形成するとともに、穴の内壁にスルーホールめっきとしての導体を形成する。

【0003】そして無電解銅めっき処理を2工程以上行なうことにより、無電解銅めっき液中に絶縁基板から抽出されためっき汚染物質が蓄積して銅物性が低下したり、めっきレジスト層表面等に同めっきが異常に析出したりするのを防止できる。

【0004】この無電解銅めっき処理の最初の工程に用いる無電解銅めっき液は、従来、硫酸銅や、EDTA、ホルマリン、苛性ソーダ、シアノ化ソーダ等の組成からなり、液の安定性が良く、絶縁基板の表面や穴内壁に均一な銅めっきを析出できる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シアノ化ソーダを含有する無電解銅めっき液は、人体に対する影響からその取り扱いが非常に困難である。そして水質汚染防止法により排液中のシアノ化ソーダの濃度を1ppmとしなければならず、排水処理も困難である。そのため無電解めっき処理工程の管理が非常に困難な欠点がある。

【0006】また、シアノ化ソーダを添加しない無電解銅めっき液では、銅めっきの析出にムラがあり、めっきを厚くするとその厚さの差が顕著になり、さらに銅めっきと接着剤層との密着性が低下し、剥れ易い欠点がある。

【0007】本発明は、以上の欠点を改良し、無電解めっき処理工程の管理が容易になり、均一で接着剤との密着性の良い導体を形成できるプリント配線板の製造方法を提供することを課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、絶縁基板に無電解銅めっき処理を2工程以上行って導体を形成するプ

リント配線板の製造方法において、塩化カルシウムを添加した無電解銅めっき液により最初の無電解銅めっき処理を行うものである。

【0009】本発明によれば、最初の無電解銅めっき処理を塩化カルシウムを添加した無電解銅めっき液により行っている。従って、塩化カルシウムがシアノ化ソーダの代りとなり、シアノ化ソーダを添加しない無電解銅めっき液を用いることができ、無電解めっき処理工程の管理が容易になる。また、この無電解銅めっき液を用いて形成した銅めっきは、結晶が微細で、均一に析出して、接着剤層との密着性が良い。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の絶縁基板には、表面にめっき触媒入りの接着剤を塗布した、めっき触媒入りの紙ーエポキシ樹脂積層板や、紙ーフェノール樹脂積層板、ガラスーエポキシ樹脂積層板等を用いる。そして必要ならばこの絶縁基板の任意の位置に、数値制御装置を用いてドリルやパンチで穴を開ける。穴あけ後、ネガバターンでスクリーン印刷するか、感光剤で不必要部分をマスクして、めっきレジスト層を形成する。めっきレジスト層を形成後、クロム酸や硫酸等の粗化液中に絶縁基板を数分～10数分浸漬して、接着剤の表面を粗化する。

【0011】粗化処理後、無電解銅めっき処理を行なう。この無電解銅めっき処理は、2段階に分けて行なう。すなわち、先ず、最初の工程では、硫酸銅、EDTA、ホルムアルデヒド水溶液、NaOH、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジビリジル、塩化カルシウム及びエチレングリコール誘導体等からなる無電解銅めっき液を用いる。そしてこの無電解銅めっき液中に絶縁基板を数時間浸漬して、めっきレジスト層から露出している接着剤の表面及び穴の内壁に、微細で緻密な銅めっきを析出する。なお、塩化カルシウムの添加量は、20～100mg/l、好ましくは20～50mg/lが良い。すなわち、この添加量が20mg/lより少ないと銅めっきが均一に析出する効果が低くなり、接着剤層との密着性も低下する。また、添加量が50mg/lより多くなると、銅めっきの延性が低下する。次に、硫酸銅、EDTA、ホルムアルデヒド水溶液、NaOH、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジビリジル、フェロシアノ化カリウム、バナジウム化合物、エチレングリコール誘導体等からなる無電解銅めっき液を用いて無電解めっき処理をする。すなわち、この無電解銅めっき液中に、絶縁基板を数時間浸漬し、先に形成した銅めっきの表面にさらに銅めっきを析出して、物性の良好な銅めっきを形成する。

## 【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。  
実施例1：絶縁基板は、めっき触媒入りの接着剤を塗布しためっき触媒入りの積層板であるACL-168（日立化成工業株式会社製商品名）を用いる。そしてこの絶縁基板に穴を開いた後、めっきレジストインクRX-F

(ソマール株式会社製商品名)を印刷してめっきレジスト層を形成する。めっきレジスト層を形成後、温度36°Cのフッ化ナトリウムクロム酸溶液中に絶縁基板を12分間浸漬して、接着剤を粗化する。粗化処理後、先ず、表1に示した温度70°C、比重8~9ボーメ度、pH12.5(温度25°C)の無電解銅めっき液A中に絶縁基板を8時間浸漬して、厚さ5μmの下地の銅めっき\*

\*を形成する。次に、表1に示した温度70°C、比重8~9ボーメ度、pH12.2(温度25°C)の無電解銅めっき液B中に絶縁基板を15時間浸漬して全体の厚さ30μmの銅めっきを形成した。

## 【0013】

## 【表1】

組成	含有量	
	無電解銅めっき液A	無電解銅めっき液B
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	4 g/l	7 g/l
EDTA · 4H	25 g/l	30 g/l
37%ホルムアルデヒド水溶液	4.0 ml/l	2.5 ml/l
NaOH	pHが12.5(25°C)になるのに必要な量	pHが12.2(25°C)になるのに必要な量
α, α' -ジピリジル	30 mg/l	30 mg/l
CaCl <sub>2</sub>	50 mg/l	-
ポリエチレングリコール	1 g/l	1 g/l
フェロシアン化カリウム	-	3 mg/l
バナジウム化合物	-	2 mg/l

【0014】実施例2: 実施例1において、無電解銅めっき液A中の塩化カルシウムの濃度を100mg/lとする以外は、同一の条件で製造する。

【0015】実施例3: 実施例1において、無電解銅めっき液A中の塩化カルシウムの濃度を10mg/lとする以外は、同一の条件で製造する。

【0016】次に、実施例1~実施例3と従来例とについて、銅めっきの析出性、導体の物性、ピール強度を測定した。

【0017】なお、従来例は、実施例1において、無電解銅めっき液Aから塩化カルシウムを除いた組成の無電解めっき液Cを用いて無電解めっき処理をする以外は同一の条件で製造する。

【0018】また、銅めっきの析出性は、絶縁基板を無※

※電解銅めっき液A中に浸漬し、30分後の銅めっきの析出状態を目視により測定する。そして導体の物性は、ステンレス板にめっき触媒を付着し、無電解銅めっき液A又はCを用いて厚さ25μmの銅めっきを析出して導体を形成し、この導体の伸びと抗張力を測定する。さらに、ピール強度は、無電解めっき液Bを用いて追加して無電解めっき処理をして形成した導体につき、幅3mmの試料を90度方向に引き剥すときの引き剥し強さをテンションゲージで測定した。各測定結果は、表2に示した。

以下余白。

## 【0019】

## 【表2】

種類	銅めっきの析出性	導体の物性		ピール強度 (kg/cm)
		伸び (%)	抗張力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
実施例1	均一	5.0	30.1	1.8
実施例2	均一	2.0	35.3	2.0
実施例3	ややムラがある	7.5	27.4	1.6
従来例	ムラがある	8.0	25.5	1.5

【0020】表2から明らかな通り、銅めっきの析出性は、実施例1～実施例3にはほとんどムラがなかったが、従来例はムラが明確に認められた。また、導体の抗張力は、実施例1～実施例3の法が従来例に比較して約1.07倍以上になっている。すなわち、最初の無電解めっき処理により前者の方が後者よりも緻密なめっきが析出していることが明らかである。さらに、ピール強度は、実施例1～実施例3の方が従来例の約1.07倍以上となり、前者の方が後者よりも導体の密着性が優れて\*

\*いることが明らかである。

#### 【0021】

【発明の効果】以上の通り、本発明の製造方法によれば、塩化カルシウムを添加した無電解銅めっき液を用いて最初の無電解銅めっき処理を行っているため、無電解めっき処理工程の管理が容易で、かつ均一で接着剤層との密着性の良い導体を形成できるプリント配線板が得られる。